

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-190001

(43)Date of publication of application : 22.07.1997

(51)Int.Cl. G03G 5/047
 G03G 5/05
 G03G 5/06
 G03G 5/06
 G03G 5/06
 G03G 5/06
 G03G 5/06
 G03G 21/00

(21)Application number : 08-056020

(71)Applicant : DAINIPPON INK & CHEM INC

(22)Date of filing : 13.03.1996

(72)Inventor : YOKOTA SABURO

(30)Priority

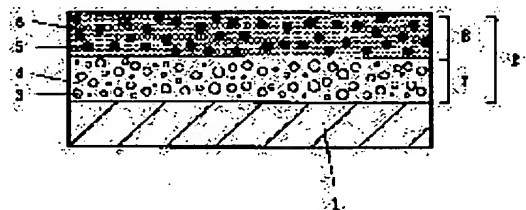
Priority number : 07292710 Priority date : 10.11.1995 Priority country : JP

(54) ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTORECEPTOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain excellent productivity and obtain performance preferable in electrical and image characteristics by laminating a electron transfer layer which is formed by dispersing (n) type semiconductor pigments into a resin and has a specific film thickness and a charge generating layer which is formed by dispersing hole transfer material and charge generating materials into a resin and has a specific film thickness, thereby constituting a photosensitive layer.

SOLUTION: The photosensitive layer 2 formed on a conductive substrate 1 is formed of the structure obtd. by laminating the electron transfer layer 7 which is formed by dispersing the (n) type semiconductor pigments 4 into the resin 4 and has 1 to 20 μ m film thickness and the charge generating layer 8 which is formed by dispersing the hole transfer material and charge generating materials 5 into the resin 6 and has 5 to 50 μ m film thickness. In such a case, disazo pigments, perylene pigments, anzanthrone pigments and perynone pigments are used preferably in terms of dispersibility and electrical characteristics as the (n) type semiconductor pigments 3 used for the charge transfer layer 7. Further, desired film thicknesses are easily obtd. as the film thicknesses of the electron transfer layer 7 and the charge generating layer 8 by adjusting a coating speed and various properties, such as viscosity and shearing force, of coating materials in the case of formation of these layers by dip coating.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-190001

(43) 公開日 平成9年(1997)7月22日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G 5/047			G 0 3 G 5/047	
5/05	1 0 4		5/05	1 0 4 B
5/06	3 3 0		5/06	3 3 0
	3 4 2			3 4 2
	3 7 1			3 7 1

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平8-56020

(22) 出願日 平成8年(1996)3月13日

(31) 優先権主張番号 特願平7-292710

(32) 優先日 平7(1995)11月10日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社
東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72) 発明者 横田 三郎

埼玉県岩槻市加倉4-25-26

(74) 代理人 弁理士 高橋 勝利

(54) 【発明の名称】 電子写真用感光体

(57) 【要約】

【課題】 生産性に優れ、かつ電氣的、画像特性的に好ましい性能を有する電子写真用感光体を提供すること。

【解決手段】 導電性支持体上に感光層を形成して成る電子写真用感光体において、感光層がn型半導体顔料を樹脂に分散して成る膜厚1~20 μ mの電子輸送層と、正孔輸送物質及び電荷発生物質を樹脂に分散して成る膜厚5~50 μ mの電荷発生層の積層構造からなる電子写真用感光体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 導電性基体上に、感光層を形成して成る電子写真用感光体において、感光層が少なくともn型半導体顔料を樹脂に分散して成る膜厚1～20 μ mの電子輸送層と、正孔輸送物質及び電荷発生物質を樹脂に分散して成る膜厚5～50 μ mの電荷発生層を積層した構造であることを特徴とする電子写真用感光体。

【請求項2】 電荷発生層に含有する電荷発生物質の割合が、電荷発生層の総重量に対して、0.2～5重量%の範囲にあることを特徴とする請求項1記載の電子写真用感光体。

【請求項3】 電荷発生層が電子受容性物質を含有することを特徴とする請求項1記載の電子写真用感光体。

【請求項4】 n型半導体顔料がジスアゾ系顔料、ペリレン系顔料、アンザンスロン系顔料及びペリノン系顔料から成る群から選ばれる少なくとも1種以上の顔料を含有することを特徴とする請求項1記載の電子写真用感光体。

【請求項5】 電荷発生層に含有する電荷発生物質がチタニルフタロシアニン、チタニルフタロシアニンと2,3-ブタンジオールとの反応生成物から成る群から選ばれる少なくとも1種以上の材料を含有することを特徴とする請求項1記載の電子写真用感光体。

【請求項6】 コヒーレント光による露光で潜像形成を行う電子写真装置において使用されることを特徴とする請求項1、2、3、4又は5記載の電子写真用感光体。

【請求項7】 電子写真装置がレーザープリンターであることを特徴とする請求項6記載の電子写真用感光体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は電子写真用感光体に関し、更に詳しくは、生産性に優れ、高感度で、かつ画像の品質に優れた特性を有する電子写真用感光体に関する。

【0002】

【従来の技術】一般に、電子写真用感光体は、導電性の基体の上に光導電性の材料からなる感光層を形成することにより構成されているが、感光層としては、電荷発生層と電荷輸送層からなる機能分離型の積層型電子写真用感光体が用いられることが多い。

【0003】電子写真用有機感光体の発展の経緯を辿てみると、有機化合物として最初に実用化されたポリ-N-ビニルカルバゾール／トリニトロフルオレノン錯体による単層型電子写真用感光体（米国特許第3484237号明細書）、米国特許第3397086号明細書に開示されたフタロシアニン樹脂分散型電子写真用感光体、「ジャーナル・オブ・アプライド・フィジックス」（Journal of Applied Physics）第49巻第11号第5543～5564頁（1978年）等）に開示されたチアピリリウム塩とポリカーボネート樹脂との共晶体とトリ

フェニルメタン系電荷輸送材を併用した電子写真用感光体等に見られるように、当初は、種々の単層構成の電子写真用感光体による開発が専ら行われてきたが、これら単層型電子写真用感光体は、材料面の制約が多い、感度、耐久性が不十分である等の問題があり、その後、これらの問題が改善可能な電荷発生層と電荷輸送層からなる積層型電子写真用感光体はその利点から広く普及することによって、現在では殆ど実用されていない。

【0004】一般の積層型の電子写真用感光体において、生産上、最も問題となる点は、電荷発生層の電気的特性を満足させるために、通常1 μ m以下の薄層に形成しなければならない点にある。しかしながら、欠陥のない安定した被膜を形成することが難しく、生産性を落としているのが現状である。また、このような層構成の電子写真用感光体の場合、導電性基体と電荷発生層の間の電気的な接合状態によっても、その特性が大きく変化することが知られており、それに起因した特性上の問題も生じ易い。

【0005】例えば、感光層と基体の間に良好な電気的バリヤーが無いと、基体から電荷が注入し、帯電能が不良となることが知られている。また、素管上に点在する欠陥、不純物の晶出、塗膜中の不純物等が原因となり、局所的な電位の落込みが生じ、特に反転現像方式において、画像上に欠陥として現れ易いことも知られている。

【0006】このような従来の電子写真用感光体の問題は、素材面からの改良、バリヤー層、中間層、表面保護層等の機能層の開発、更には、層構成そのものを見直す努力等によって改善の検討が図られてきたが、要求に充分応え得るものではなかった。

【0007】例えば、特開昭59-49545号公報には、電荷発生物質と電荷輸送物質を含有する層と導電性基体との間に、正孔輸送物質を樹脂分散した電荷輸送層を設ける技術が開示されている。これは基本的には従来の積層型電子写真用感光体の積層順序を逆転することで正帯電化しようとしたものである。従って、この公報において提案された電子写真用感光体で用いる電荷輸送層は、ヒドラゾン化合物の如き正孔輸送物質を樹脂に固溶体の状態で含有させたもので、正孔の輸送能を有していても電子輸送能は全く示さず、この公報において提案された電子写真用感光体は正帯電でしか使用できないものであった。また、この種の電子写真用感光体は、原理的に言えば電荷発生物質／電荷輸送物質／樹脂分散系の単層型電子写真用感光体の下に正孔輸送層を設けたものであるから、正帯電電子写真用感光体としての基本特性は、上層のみによる単層型電子写真用感光体に極めて近いものである。

【0008】近年、電子写真用感光体に要求される特性としては、複写機やプリンター等の電子写真装置の低価格化と高画質化、長寿命化の競合の流れに沿って、低コスト化と高機能化という相反する2点に収斂してきてい

るが、それに應えるためには従来の陳腐化した層構成では充分対応しきれず、新たな発想による電子写真用感光体設計が要望されている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする課題は、従来提案されてきた電子写真用感光体とは異なる新規な感光層構造を提案することにより、生産性に優れ、かつ電氣的、画像特性的に好ましい性能を有する電子写真用感光体を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は上記課題を解決するために、導電性基体上に、感光層を形成して成る電子写真用感光体において、感光層がn型半導体顔料を樹脂に分散して成る膜厚1~20 μ mの電子輸送層と、正孔輸送物質と電荷発生物質を樹脂に分散して成る膜厚5~50 μ mの電荷発生層を積層した構造であることを特徴とする電子写真用感光体を提供する。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明の電子写真用感光体の感光層の構造の一例を図1に示した。例示した電子写真用感光体は、導電性基体上に、n型半導体顔料を樹脂分散した電子輸送層、電荷発生物質と正孔輸送物質とを樹脂分散した電荷発生層の順に積層したものである。電子輸送層の膜厚は、1~20 μ mの範囲が好ましく、電荷発生層の膜厚は、5~50 μ mの範囲が好ましい。電子輸送層の膜厚が1 μ mより小さいと、基体の欠陥の隠蔽効果が大幅に低下するだけでなく、生産上も塗布むらが生じ易くなるので好ましくなく、20 μ mより大きいと、電子の移動距離が長くなり過ぎるため輸送性が低下して環境特性が悪くなり、好ましくない。電荷発生層の膜厚が5 μ mより小さいと、繰り返し使用の際に膜の磨耗による特性変化が大きくなり好ましくなく、50 μ mより大きいと、生産性が悪くなるだけでなく、正孔の移動距離が長くなり過ぎるため環境特性も劣化して実用的でなくなるので好ましくない。電子輸送層及び電荷発生層の膜厚は、浸漬塗工により形成する場合、塗工速度、塗料の粘度、専断力等の諸物性を調節することにより容易に所望の膜厚とすることができる。

【0012】本発明の電子写真用感光体に用いられる導電性支持体としては、例えば、アルミニウム、銅、亜鉛、ステンレス、クロム、ニッケル、モリブデン、バナジウム、インジウム、金、白金等の金属又は合金を用いた金属板、金属ドラム、金属ベルト、あるいは導電性ポリマー、酸化インジウム等の導電性化合物やアルミニウム、パラジウム、金等の金属又は合金を塗布、蒸着、あるいはラミネートした紙、プラスチックフィルム、ベルト等が挙げられる。

【0013】電子輸送層に用いられるn型半導体顔料としては、例えば、アゾ系顔料、キノロン系顔料、ペリレン系顔料、インジゴ系顔料、チオインジゴ系顔料、ビスベ

ンゾイミダゾール系顔料、キナクリドン系顔料、キノリン系顔料、レーキ顔料、アゾレーキ顔料、アントラキノ系顔料、オキサジン系顔料、ジオキサジン系顔料、トリフェニルメタン系顔料等の種々の有機顔料、或いは酸化チタン、酸化亜鉛、硫化カドミウム、硫化亜鉛、炭化珪素等の無機顔料の中からn型半導体特性を確認できるものを用いることができるが、特に、ジスアゾ系顔料、ペリレン系顔料、アンザンスロン系顔料、ペリノン系顔料の使用が、分散性、電気特性の面から好ましい。

【0014】電子輸送層中のn型半導体顔料の割合は、電子輸送層中の電子輸送が十分なされる範囲内で、被膜強度が得られる範囲が好ましい。通常、電子輸送層の全重量に対する顔料の割合は、10~90重量%の範囲が好ましい。10重量%よりも小さい場合、感光層で発生した電子が導電性基体側に十分に輸送されず、残留電位が大きくなる傾向にあるので、好ましくなく、また、90重量%よりも多い場合、電子輸送層中の結着剤の割合が小さくなるので、接着性等の機械的特性が不十分なものとなる傾向にあるので、好ましくない。

【0015】電子輸送層に用いる結着剤としては、電気絶縁性のフィルム形成可能な高分子重合体が好ましい。このような高分子重合体としては、例えば、ポリカーボネート、ポリエステル、メタクリル樹脂、アクリル樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリスチレン、ポリビニルアセテート、スチレン-ブタジエン共重合体、塩化ビニリデン-アクリロニトリル重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル-無水マレイン酸共重合体、シリコン樹脂、シリコン-アルキッド樹脂、フェノール-ホルムアルデヒド樹脂、スチレン-アルキッド樹脂、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリビニルブチラール、ポリビニルフォルマー、ポリスルホン、カゼイン、ゼラチン、ポリビニルアルコール、エチルセルロース、フェノール樹脂、ポリアミド、カルボキシメチルセルロース、塩化ビニリデン系ポリマーラテックス、ポリウレタン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらの結着剤は、単独又は2種類以上混合して用いられる。

【0016】電荷発生層に用いる電荷発生物質としては、例えば、アゾ系顔料、キノロン系顔料、ペリレン系顔料、インジゴ系顔料、チオインジゴ系顔料、ビスベンゾイミダゾール系顔料、フタロシアニン系顔料、キナクリドン系顔料、キノリン系顔料、レーキ系顔料、アゾレーキ系顔料、アントラキノ系顔料、オキサジン系顔料、ジオキサジン系顔料、トリフェニルメタン系顔料、アズレニウム系染料、スクウェアリウム系染料、ピリリウム系染料、トリアリルメタン系染料、キサンテン系染料、チアジン系染料、シアニン系染料等の種々の有機顔料、染料や、更にアモルファスシリコン、アモルファスセレン、テルル、セレン-テルル合金、硫化カドミウム、硫化アンチモン、酸化亜鉛、硫化亜鉛等の無機材料を掲げ

ることができるが、これらの中でも、チタニルフタロシアン、或いはチタニルフタロシアンと2, 3-ブタンジオールとの反応生成物が特に好ましい。

【0017】電荷発生層に用いる電荷発生物質は、ここに掲げたものに限定されるものではなく、その使用に際しては、単独で用いることもできるが、2種類以上の電荷発生物質を混合して用いることもできる。

【0018】電荷発生層中の電荷発生物質の割合は、電荷発生層の総重量に対して、0. 2～5重量%の範囲が好ましい。その理由は、作用の欄で詳述する。

【0019】また、電荷発生層に使用可能な正孔輸送物質としては、低分子化合物では、例えば、ピレン系、カルバゾール系、ヒドラゾン系、オキサゾール系、オキサジアゾール系、ピラゾリン系、アリアルアミン系、アリアルメタン系、ベンジジン系、チアゾール系、スチルベン系、ブタジエン系等の化合物が挙げられる。また、高分子化合物としては、例えば、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ハロゲン化ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリビニルピレン、ポリビニルアンスラセン、ポリビニルアクリジン、ピレン-ホルムアルデヒド樹脂、エチルカルバゾール-ホルムアルデヒド樹脂、エチルカルバゾール-ホルムアルデヒド樹脂、トリフェニルメタンポリマー、ポリシラン等が挙げられる。

【0020】電荷発生層中の正孔輸送物質の割合は、使用する正孔輸送物質の正孔輸送能によって異なるが、低分子化合物の場合、電荷発生層の総重量に対して、10～60重量%の範囲が好ましい。10重量%よりも少ない場合、電荷輸送が十分になされないため、感度が不足して、残留電位が大きくなる傾向にあるので好ましくなく、また、60重量%よりも多い場合、電荷発生層中の樹脂の含有量が小さくなるので、電荷発生層の機械的強度が低下する傾向にあるので、好ましくない。ただし、正孔輸送物質としてポリ-N-ビニルカルバゾールの如き高分子化合物を用いる場合、正孔輸送物質自体が結着剤としての機能を有するため、電荷発生物質を除く全量を正孔輸送物質とすることもできる。

【0021】これらの材料は、通常、結着剤と共に溶剤に分散或いは溶解された上で、浸漬塗工法等により塗布されて、電荷発生層に使用することができる。本発明の電子写真用感光体で使用する電荷発生物質、及び電荷輸送物質は、ここに掲げたものに限定されるものではなく、その使用に際しては単独、あるいは2種類以上混合して用いることができる。

【0022】また、これらの材料に加え、電荷発生層中の電子のトラップを効果的に防止するため、電荷発生層中に電子受容性物質を添加することが望ましい。電子受容性物質としては、例えば、ベンゾキノ系、テトラシアノエチレン系、テトラシアノキノジメタン系、フルオレノン系、キサントン系、フェナントラキノ系、無水フタル酸系、ジフェノキノ系等の有機化合物を用い

ることができる。

【0023】電荷発生層の結着剤に用いられる材料としては、電子輸送層の結着剤として挙げたものを単独、あるいは2種類以上混合して用いることができる。

【0024】また、これらの結着剤とともに、分散安定剤、可塑剤、表面改質剤、酸化防止剤、光劣化防止剤等の添加剤を使用することもできる。

【0025】可塑剤としては、例えば、ビフェニル、塩化ビフェニル、ターフェニル、ジブチルフタレート、ジエチレングリコールフタレート、ジオクチルフタレート、トリフェニル燐酸、メチルナフタレン、ベンゾフェノン、塩素化パラフィン、ポリプロピレン、ポリスチレン、各種フルオロ炭化水素等が挙げられる。

【0026】表面改質剤としては、例えば、シリコンオイル、フッ素樹脂等が挙げられる。

【0027】酸化防止剤としては、例えば、フェノール系、硫黄系、リン系、アミン系化合物等の酸化防止剤が挙げられる。

【0028】光劣化防止剤としては、例えば、ベンゾトリアゾール系化合物、ベンゾフェノン系化合物、ヒンダードアミン系化合物等が挙げられる。

【0029】電子輸送層、或いは電荷発生層を浸漬塗工によって形成する場合、上記のn型半導体顔料、電荷発生物質、或いは電荷輸送物質等を結着剤等に混合したものを溶剤に溶解ないしは分散した塗料を用いる。結着剤を溶解する溶剤は、結着剤の種類によって異なるが、下層を溶解しないものの中から選択することが好ましい。そのような有機溶剤の例としては、例えば、メタノール、エタノール、n-プロパノール等のアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド等のアミド類；テトラヒドロフラン、ジオキサン、メチルセロソルブ等のエーテル類；酢酸メチル、酢酸エチル等のエステル類；ジメチルスルホキシド、スルホラン等のスルホキシド及びスルホン類；塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、トリクロロエタン等の脂肪族ハロゲン化炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン、モノクロルベンゼン、ジクロルベンゼン等の芳香族類などが挙げられる。

【0030】

【作用】本発明の電子写真用感光体は、非常にユニークな層構成を有するが、その静電的動作原理も同様に特徴的なものである。以下にその作用の詳細を述べると共に、本発明の電子写真用感光体が優れた電氣的及び画像的品質を発揮できる理由を明らかにする。

【0031】まず、本発明の電子写真用感光体の電荷発生機構について説明する。本発明の電子写真用感光体における電荷の発生は、言うまでもなく上層である電荷発生層に含有される電荷発生物質によるものである。しかしながら、その発生機構は、通常の積層型或いは単層型

の電子写真用感光体の電荷発生とは大きく異なっている。即ち、従来の電子写真用感光体においては、電荷発生は光を吸収する機能層の表面、例えば、積層型電子写真用感光体においては電荷発生層表面、単層型電子写真用感光体においては感光層表面において電荷の発生がなされる。これに対して、本発明の電子写真用感光体においては、負帯電時は電荷発生層下部の電子輸送層との界面近傍で発生した電荷が感度に寄与する。この電荷発生の機構は、先に挙げたチアピリリウム塩・ポリカーボネート共晶体／トリフェニルメタン系単層型電子写真用感光体における負帯電時の電荷発生にむしろ類似している。このような電荷発生の機構となる理由は、電荷発生層における電荷輸送が、主として樹脂中に固溶体状態で含有される正孔輸送物質によるものであり、電子の輸送能が正孔の輸送能に比べて極めて小さいので、層の中間部においては光吸収があっても発生した電荷は再結合等により失活し、下層との界面近傍において初めて、電子が下層の電子輸送層に注入輸送されることから、有効な電荷発生となり得ることによる。

【0032】従って、本発明の電子写真用感光体においては、電荷発生層における電荷発生物質の濃度は、有効な光が界面近傍まで到達できるように充分低くする必要はあるが、余り低くなり過ぎると、電荷発生に寄与する電荷発生物質の絶対量が不足してしまうことになるので、これらを勘案した適正值に制御する必要がある。この適正值は、使用する電荷発生物質の種類や分散状態によって多少異なるが、電荷発生物質の割合として、電荷発生層の総重量に対して、0.2～5重量%の範囲内が適当である。

【0033】なお、本発明の電子写真用感光体において、上述した電荷発生層の中間部において吸収される光エネルギーは、必ずしも全量が放射失活で失われる訳ではなく、励起エネルギーがフォノンレベルで下層との界面近傍まで伝達され、電荷発生に寄与していると考えなければ、実施例に示したように、本発明の電子写真用感光体が高感度である理由が説明できない。

【0034】また、本発明の電子写真用感光体の下層における電子輸送は、言うまでもなく層内に樹脂分散されたn型半導体顔料自体の電子輸送特性に依存している。即ち、電子輸送層は、それ自体としてn型半導体の特質を有するものである。

【0035】n型半導体の特質を有する電子輸送層に積層される電荷発生層は、正孔輸送物質と電荷発生物質の両者を含有する層であるが、この電荷発生層における電荷の輸送は、主として正孔輸送物質によるものであり、この電荷発生層は、電荷輸送特性から言えば、p型半導体としての特質を有している。

【0036】ところで、n型とp型の半導体が接した構造は、いわゆるpn接合ダイオードと呼ばれるように、優れた整流特性を示す。これは接合界面に空乏層と呼ば

れる空間電荷の充満した絶縁層が形成され、逆極性において電荷移動ができなくなることによるものと説明される。また、一般に、空乏層内部には、外部の印加電界よりも遥かに大きな局部電界が生じていると見なされ、これにより、電荷発生は一層効率化される。これらの結果、本発明の電子写真用感光体は、優れたバリアー性と、高感度とを同時に実現することができる。

【0037】本発明の積層型電子写真用感光体においては、下層にn型半導体層、上層にp型半導体層が積層されることになるから、上記pn接合による電荷注入の阻止は電子写真用感光体が負に帯電された時に機能する。また基板側のn型半導体顔料を含有する電子輸送層は電子輸送性であるから、電子写真用感光体から基板に注入するのは電子、即ち、負の電荷であり、本発明の電子写真用感光体は本質的には、負帯電で使用されるべきものと予想される。しかしながら、実際には、本発明の電子写真用感光体は、正帯電においても、良好な感度を発現することができる。何故なら、正帯電時には、前記pn接合に対する電界は順方向となり、界面障壁が低くなるうえ、基板から電子輸送層には電子が容易に注入されるから、電子輸送層は負の電荷が充満した状態となり、光照射により電荷発生層で発生した正電荷が容易に中和されるからである。このため、本発明の電子写真用感光体は正負両極性の電子写真用感光体として実用が可能である。

【0038】従来の積層型電子写真用感光体においては、基体と電荷発生層の間の、ショットキー接合で代表される整流接合、或いは独立したバリアー層の電気抵抗によって電荷の注入を阻止しているため、基体と感光層の間の微妙な接触状態により大きな特性変化が生じ得る。例えば、基体上に汚れや欠陥がある場合、有効なバリアー形成が阻害され、画像上に欠陥として出現する確率が非常に大きくなる。しかしながら、本発明の電子写真用感光体においては、バリアー形成のための微妙な条件設定は不必要となり、また、電荷の注入は、電子輸送層と電荷発生層との界面という基体表面から離れた部分において阻止されるため、基体の影響を受けることが少なく、高品質な画像特性を得ることができる。従って、本発明の電子写真用感光体においては、基本的には独立したバリアー層が不要となる利点がある。

【0039】また、本発明の電子写真用感光体では、従来の積層型電子写真用感光体に厚いバリアー層を設けることによって欠陥を隠蔽しようとする場合と異なり、電子輸送層から基体への電荷注入に対する障壁が無いため、残留電位の増加等の電気特性の劣化が見られず、優れた性能を得ることも可能である。

【0040】更に、本発明の電子写真用感光体では、上記のように、基体からの電荷注入に対する優れたバリアー性を有するから、近年普及し始めた、ローラー或いはブラシ等を用いた接触帯電方式の電子写真装置に用いて

も、電荷リークによる画像欠陥が発生し難いという利点がある。

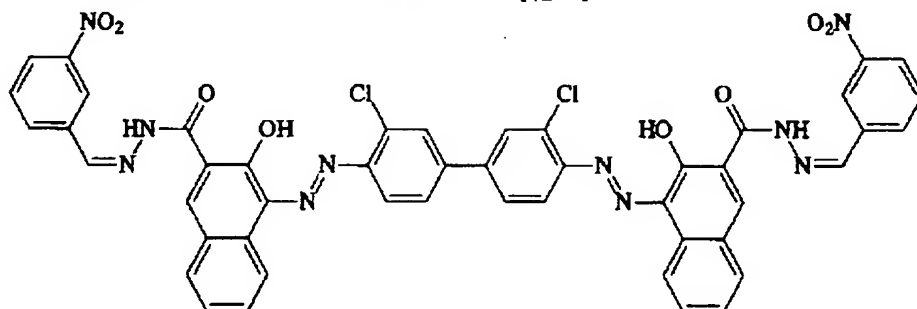
【0041】更にまた、本発明の電子写真用感光体においては、下層、上層共顔料の樹脂分散膜から構成されているため、レーザープリンター等のコヒーレント光による露光で潜像形成を行なう電子写真装置においては、照射光が感光層内部で殆ど拡散、吸収されて、基体表面と感光層表面での反射光の相互干渉による画像上の干渉縞の発生が出現するのを防止できる効果もある。

【0042】

【実施例】以下、実施例及び比較例を用いて本発明を更に詳細に説明するが、これにより本発明が実施例に限定されるものではない。なお、以下の合成例、実施例及び比較例中における「部」は「重量部」を示す。

【0043】（合成例1）β型チタニルフタロシアニン20部と（2R, 3R）-2, 3-ブタンジオール2, 2部とをα-クロロナフタレン240部中で攪拌しながら200℃で1.5時間反応させた。これを室温まで冷却した後、反応生成物を濾別し、ベンゼン、メタノール、ジメチルホルムアミド（以下、DMFと省略する。）及び水の順に洗浄した後、減圧乾燥させることによりフタロシアニン化合物を得た。

【0044】このようにして得たフタロシアニン化合物



【0050】で表わされるジスアゾ顔料10部を混合した後、ボールミルを用いて6時間分散させて電子輸送層用の塗料Aを得た。

【0051】この塗料Aを用いて、直径30mmのアルミニウム製ドラムの外周面に、乾燥後の膜厚が5μmと成るように、浸漬塗布した後、150℃で30分間加熱乾燥させて、電子輸送層を形成した。

【0052】次に、合成例1で得たフタロシアニンの混合組成物0.3部、式（3）

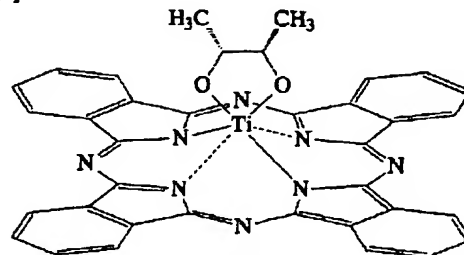
【0053】

【化3】

は、マスペクトルにおいて、 $m/Z = 648$ 及び $m/Z = 576$ にピークを示したので、式（1）

【0045】

【化1】



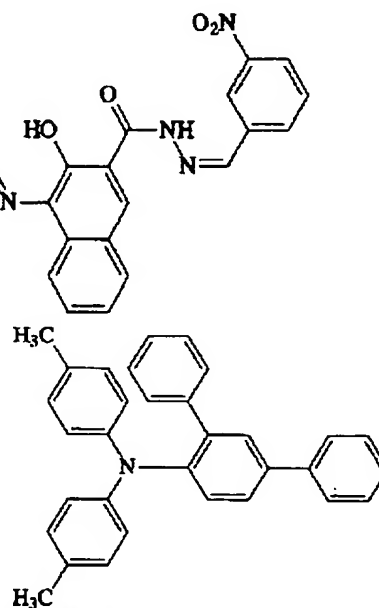
【0046】で表わされる化合物と未反応のチタニルフタロシアニンの混合組成物であった。この混合組成物のX線回折スペクトルを図2に示した。

【0047】図2に見られるように、本混合組成物は、ブラッグ角 2θ において、 8.3° 、 24.7° 及び 25.1° に特徴的な強いピークを有するものであった。

【0048】（実施例1）フェノール樹脂（大日本インキ化学工業社製の「プライオーフェン5010」）5部及びメチルエチルケトン（以下、MEKと省略する。）40部から成る樹脂溶液に、式（2）

【0049】

【化2】



【0054】で表わされるアリアルアミン化合物10部及びポリカーボネート樹脂（三菱ガス化学社製の「ユーピロンZ-200」）14部をクロロホルム76部に溶解し、振動ミルを用いて分散させて、電荷発生層用の塗料Bを作成した。

【0055】この塗料Bを用いて、上記の電子輸送層の上に、乾燥後の膜厚が15μmと成るように浸漬塗布した後、乾燥させて、電荷発生層を形成し、ドラム状の電子写真用感光体を得た。

【0056】（実施例2）N, N'-ジ（3, 5-ジメ

チルフェニル) ペリレン-3, 4, 9, 10-テトラカルボキシジイミド (ヘキスト社製の「ノボパーム・レッド (Novoperm Red) BL」) 1部及びポリアミド樹脂 (東レ社製の「CM-8000」) 1部を、メタノール7部及びn-ブタノール7部から成る混合溶媒に混合し、サンドミルを用いて1時間分散させて電子輸送層用の塗料Cを得た。

【0057】実施例1において、電子輸送層用の塗料Aに代えて、電子輸送層用の塗料Cを用い、乾燥後の膜厚が $3\mu\text{m}$ と成るように電子輸送層を形成した以外は、実施例1と同様にして電子写真用感光体を得た。

【0058】(実施例3) ジプロモアンザンスロン (ICI社製の「モノライト・レッド (Monolite Red) 2 Y」) 1部及びフェノキシ樹脂 (ユニオンカーバイド社製の「PKHH」) 1部を、1-アセトキシ-2-メトキシエタン7部及びMEK7部から成る混合溶媒に混合し、サンドミルを用いて1時間分散させて電子輸送層用の塗料Dを作成した。

【0059】実施例1において、電子輸送層用の塗料Aに代えて、電子輸送層用の塗料Dを用い、乾燥後の膜厚が $5\mu\text{m}$ と成るように電子輸送層を形成した以外は、実施例1と同様にして電子写真用感光体を得た。

【0060】(実施例4) 実施例3において、ジプロモアンザンスロンに代えて、トランスービス (ベンズイミダゾール) ペリノン (ヘキスト社製の「ホスタパーム・オレンジ (Hostaperm Orange) GR」) 1部を用いた以外は、実施例3と同様にして電子輸送層用の塗料Eを得た。

【0061】実施例1において、電子輸送層用の塗料Aに代えて、電子輸送層用の塗料Eを用い、乾燥後の膜厚が $5\mu\text{m}$ と成るように電子輸送層を形成した以外は、実施例1と同様にして電子写真用感光体を得た。

【0062】(比較例1) α 型チタニルフタロシアン 1部を、ポリビニルブチラル樹脂1部及び塩化メチレン48部から成る樹脂溶液に混合し、ペイントシェーカーを用いて2時間分散させて、電荷発生層用の塗料Fを得た。

【0063】この塗料Fを、実施例1で使用したものと同一アルミニウム製ドラムの外周面に、乾燥後の膜厚が $0.4\mu\text{m}$ と成るように、浸漬塗布した後、加熱乾燥させて、電荷発生層を形成した。

【0064】次に、実施例1で使用した式(3)で表わされるアリアルアミン化合物10部及び実施例1で使用したポリカーボネート樹脂14部とをクロロホルム76部に溶解した電荷輸送層用の塗料Gを得た。

【0065】この塗料Gを用いて、上記の電荷発生層の上に、乾燥後の膜厚が $15\mu\text{m}$ と成るように浸漬塗布した後、乾燥させて、電荷輸送層を形成して、負帯電型の

積層型電子写真用感光体を作成した。

【0066】(比較例2) 実施例1において、電子輸送層を設けずに、アルミニウム製ドラムの外周面上に、直接、電荷発生層を設けた以外は、実施例1と同様にして、単層型電子写真用感光体を得た。

【0067】(比較例3) ポリアミド樹脂 (東レ社製の「CM-8000」) 1部を、メタノール7部及びn-ブタノール7部から成る混合溶媒に溶解した樹脂溶液から成る塗料Hを得た。

【0068】実施例1において、電子輸送層に代えて、この塗料Hから成る膜厚 $1\mu\text{m}$ のバリアー層を設け、このバリアー層の上に電荷発生層を設けた以外は、実施例1と同様にして、電子写真用感光体を得た。

【0069】(比較例4) 実施例1で用いたアルミニウム製ドラムを陽極酸化処理により、表面に厚さ $6\mu\text{m}$ の多孔質の酸化膜を設けた後、酢酸ニッケルにより封孔処理を施した。

【0070】実施例1において、陽極酸化処理及び封孔処理を施したアルミニウム製ドラムを用い、このアルミニウム製ドラムの外周面上に、電子輸送層を設けずに、直接、電荷発生層用の塗料Bから成る電荷発生層を設けた以外は、実施例1と同様にして、単層型電子写真用感光体を得た。

【0071】(比較例5) 実施例1において、電子輸送層の膜厚を $0.8\mu\text{m}$ とした以外は、実施例1と同様にして、電子写真用感光体を得た。

【0072】(電気特性) 各実施例及び各比較例で得た電子写真用感光体の電気特性を評価するために、各電子写真用感光体を電子写真用感光体試験装置 (ジェンテック社製の「シンシア-30」) を用いて電子写真特性を測定した。測定方法は、まず電子写真用感光体を暗所で 60rpm で回転させながら、印加電圧 $+6\text{kV}$ のコロナ放電により帯電させ、この直後の表面電位を初期電位 V_0 として、帯電能の評価に用いた。次に、暗所に10秒間放置した後の電位を測定し、 V_{10} とした。ここで、 V_{10}/V_0 によって電位保持能を評価した。次いで、 780nm の単色光で、その表面における露光強度が $1\mu\text{W}/\text{cm}^2$ になるように設定し、感光層に光照射を15秒間行い、表面電位の減衰曲線を記録した。ここで15秒後の表面電位を測定し、それを残留電位 V_R とした。また、光照射により表面電位が V_{10} の $1/2$ に減少するまでの露光量を求め、半減露光量 $E_{1/2}$ として感度を評価した。更に、同一の測定を、印加電圧 -6kV のコロナ放電による負帯電の条件でも行った。これらの結果を表1及び表2にまとめて示した。

【0073】

【表1】

	極性	V_0 [V]	V_{10}/V_0	V_R [V]	$E_{1/2}$ [erg/cm ²]
実施例 1	正	708	0.92	24	1.7
	負	-830	0.88	-3	2.5
実施例 2	正	714	0.93	27	1.9
	負	-842	0.89	-5	2.7
実施例 3	正	712	0.93	28	1.9
	負	-838	0.88	-5	2.6
実施例 4	正	709	0.92	26	1.8
	負	-832	0.87	-4	2.6

【0074】

【表 2】

	極性	V_0 [V]	V_{10}/V_0	V_R [V]	$E_{1/2}$ [erg/cm ²]
比較例 1	正	731	0.95	636	測定不能
	負	-760	0.76	-5	3.2
比較例 2	正	675	0.86	38	2.1
	負	-802	0.83	-18	3.5
比較例 3	正	693	0.89	45	2.5
	負	-814	0.85	-25	3.8
比較例 4	正	688	0.88	42	2.4
	負	-810	0.84	-23	3.7
比較例 5	正	682	0.88	22	1.7
	負	-816	0.85	-5	2.4

【0075】表 1 及び表 2 に示した結果から明らかなように、本発明の実施例 1～4 で得た電子写真用感光体は、何れの帯電極性においても優れた帯電能と感度を示した。一方、比較例 1 で得た電荷発生層、電荷輸送層の順に積層した従来の構成による負帯電型の電子写真用感光体は、各実施例で得た電子写真用感光体と比較して、負帯電時においても感度が劣り、正帯電時は当然なが

ら、全く感度を示さないものであった。また、比較例 2 で得た電子輸送層を設けなかった電子写真用感光体は、各実施例で得た電子写真用感光体と比較して、電位保持能、残留電位が大幅に劣っていた。更に、比較例 3 及び 4 で得た電子輸送層の代わりにバリアー層を設けた電子写真用感光体は、比較例 2 で得た電子写真用感光体と比較して、帯電性において向上が見られたが、各実施例で

得た電子写真用感光体と比較して、感度、残留電位に劣るものであった。また電子輸送層の膜厚を $1\mu\text{m}$ よりも小さくした比較例5で得た電子写真用感光体は、ほぼ各実施例で得た電子写真用感光体と同等の感度を実現しているが、若干帯電性が低い傾向を示した。

【0076】(画像特性) 画像特性の評価には、負帯電型のドラム状電子写真用感光体に対応した市販のレーザープリンター(ヒューレットパッカード社製の「レーザー・ジェット(Laser Jet) III Si」)に、試作したドラム状電子写真用感光体を装着し、 23°C 、 $50\%\text{RH}$ の環境中で印字試験を行い、画像の評価を行った。その評価結果を表2にまとめて示した。なお、地汚れに関する評価は、プリントした白地原稿を50倍のルーペで観察して、 $2\text{mm}\times 2\text{mm}$ の正方形中におけるトナーの付

着した面積比率を求め、下記の評価基準で◎、○、△、×の4段階で程度の評価を行った。

【0077】◎：印字領域によらず、上記面積比率の最大値が0.1%未満。

○：印字領域によらず、上記面積比率の最大値が0.1%以上、0.5%未満。

△：印字領域によらず、上記面積比率の最大値が0.5%以上、1.0%未満。

×：印字領域によらず、上記面積比率の最大値が1.0%以上。

【0078】また、画像濃度は画像の黒地部の印字濃度を濃度計(マクベス社製RD918型)で測定した。

【0079】

【表3】

	実 施 例				比 較 例				
	1	2	3	4	1	2	3	4	5
地 汚 れ	◎	◎	◎	◎	×	△	○	○	○
画像濃度	1.50	1.51	1.49	1.49	1.50	1.20	1.18	1.16	1.51

【0080】表3に示した結果から明らかなように、実施例1～4で得た各電子写真用感光体は、いずれも、地汚れがなく、十分な印字濃度の画像が得られたが、比較例1及び2で得た電子写真用感光体では、地汚れ評価で大きく劣っており、また、比較例3及び4で得たバリヤー層を有する電子写真用感光体では、地汚れの程度に向上が見られたが、各実施例の電子写真用感光体の結果と比較すると、劣るものであった。また、比較例2～4で得た電荷発生層のみの単層構成である電子写真用感光体は、感度と残留電位が劣っているため、画像濃度が大幅に低く、実用的でないことが理解できる。更に、比較例5で得た電子輸送層の膜厚が薄い電子写真用感光体は、実施例で得た電子写真用感光体に比べ、地汚れ評価が劣り、十分な欠陥隠蔽力を期待できないことが理解できる。

【0081】

【発明の効果】本発明の電子写真用感光体は、生産性に優れ、画像上の欠陥が出現しない高画質と、優れた感度

と帯電性を示す良好な静電特性を実現し得る実用上好ましい電子写真用感光体である。

【図面の簡単な説明】

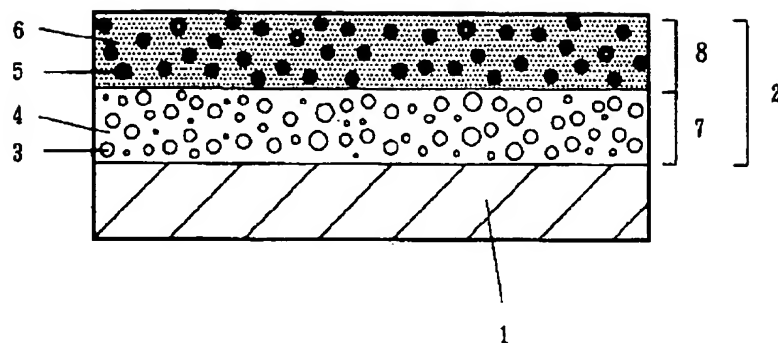
【図1】本発明の電子写真用感光体の層構成の一例を示す模式断面図である。

【符号の説明】

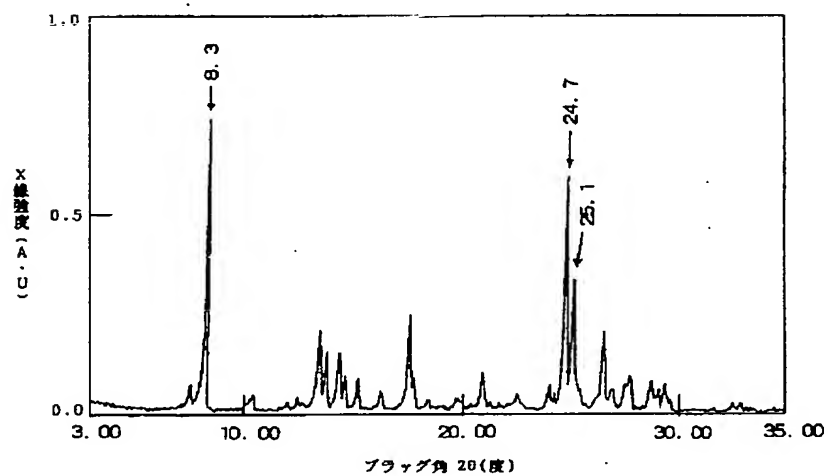
- 1 導電性基体
- 2 感光層
- 3 n型半導体顔料
- 4 樹脂
- 5 電荷発生物質
- 6 正孔輸送物質／樹脂
- 7 電子輸送層
- 8 電荷発生層

【図2】合成例1で得た式(1)で表わされるチタニルフタロシアニンと(2R, 3R)-2, 3-ブタンジオールとの反応生成物と、未反応のチタニルフタロシアニンの混合組成物のX線回折スペクトルである。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

G 0 3 G 5/06

21/00

識別記号

3 7 6

3 8 0

3 5 0

庁内整理番号

F I

G 0 3 G 5/06

21/00

技術表示箇所

3 7 6

3 8 0

3 5 0